


MOLDING METHOD FOR SULFURIC POLYURETHANE

Patent Number: JP1152019
Publication date: 1989-06-14
Inventor(s): SASAGAWA KATSUYOSHI; others: 02
Applicant(s): MITSUI TOATSU CHEM INC
Requested Patent:  JP1152019
Application Number: JP19870287557 19871116
Priority Number(s):
IPC Classification: B29C43/02; C08J5/00; G02B1/04
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To manufacture a molded product of transparency, heat resistance and low-humidity properties by clamping sulfuric polyurethane, prepared by cast polymerizing a polyisocyanate compound of specific component and a polythiol compound in a first mold, in a second mold and heating the same to heat deforming temperature or more and pressurizing.

CONSTITUTION: A polyisocyanate compound having (m) pieces of isocyanate radicals in one molecule and a polythiol compound having (n) pieces of thiol radicals in one molecule are selected in a manner that the value of m+n is 5 or more and combined. Said liquid mixture, to which an additive is added if required, is pinched in the first mold constituted of two glass sheets or metal sheets and injected into a mold clamped from both sides by clamps, and then put in a heat polymerization oven to carry out heat polymerization. After that, the same is cooled to manufacture a desired plate-shaped molded product of sulfuric polyurethane resin. Then, the plate-shaped molded product is heated up to around the heat deformation temperature, put in the second mold and clamped, heated and pressurized to mold into a desired shape and cooled down to the heat deformation temperature or lower.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ 公開特許公報(A)

平1-152019

⑤ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)6月14日

B 29 C 43/02
C 08 J 5/00
G 02 B 1/04
// B 29 C 39/00
B 29 K 75/00

C F F

7639-4F
8720-4F
7915-2H
7722-4F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 含硫ウレタン樹脂の成型方法

⑮ 特 願 昭62-287557

⑯ 出 願 昭62(1987)11月16日

⑰ 発 明 者 笹 川 勝 好 神奈川県横浜市港北区北折吉田町1510

⑰ 発 明 者 金 村 芳 信 神奈川県横浜市栄区飯島町2882

⑰ 発 明 者 今 井 雅 夫 神奈川県横浜市瀬谷区橋戸町1-11-10

⑰ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

明 細 書

1. 発明の名称

含硫ウレタン樹脂の成型方法

2. 特許請求の範囲

1) 1分子中にmヶ(mは2以上の整数)のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物と1分子中にnヶ(nは2以上の整数)のチオール基を有するポリチオール化合物とを、m+nの値が5以上になるように選択し、これらポリイソシアネート化合物とポリチオール化合物とを第1の誘型の中で注型重合させて得られる含硫ウレタン樹脂を第2の誘型の中に挟み、含硫ウレタン樹脂が熱変形温度以上になるように加熱して加圧することを特徴とする含硫ウレタン樹脂の成型方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、透明性を有する含硫ウレタン樹脂の成型方法に関する。

(従来の技術)

ウレタン樹脂は、弾力性に富み、対摩耗性、抗

張力、引裂き抵抗が高く、酸素やオゾンに強いなどの長所を有することから、近年エラストマーなどの状態で自動車のバンパーや機械部品として広く用いられている。しかし、ウレタン樹脂は本質的には透明性を有しているが、ポリメタクリレート樹脂やポリカーボネート樹脂と比べ、熱変形温度が低いため、耐熱性の要求される車輛の窓、照明カバーなどの採光部品や眼鏡レンズ、カメラレンズ、フレネルレンズ、光ディスク基板および液晶セルなどの光学部品に使用されていない。

また熱可塑性樹脂であるポリメタクリレート樹脂やポリカーボネート樹脂は種々の成形方法を採用しうるのに対し、ウレタン樹脂の場合、特殊な熱可塑性ウレタン樹脂を用いる以外は注型重合法に限られるのが現状である。

(発明の解決しようとする問題点)

注型重合法により、極めて高い表面精度を要求される光学部品を作成するにはガスケット材質などの種々の工夫が必要あり、さらに長尺物となる車両の窓などの採光部品を作成することは重合時

の体積収縮が大きく、非常な困難を伴う。

(問題点を解決するための手段)

このような状況に鑑み、本発明者らは透明性および耐熱性の高いウレタン樹脂成型物を容易に得る方法を見出すため、鋭意研究を行った。

本発明者らは架橋構造を有する含硫ウレタン樹脂が低吸湿性で、かつ、耐熱性が良好なことに着目し、これを光学部品または採光部品に用いるための研究を行っている。

含硫ウレタン樹脂は架橋構造を有するため、高温に加熱しても自由に流動する状態を得ることは不可能であり、成型方法として射出成型法などは採用できず、注型重合法に依らざるを得ない。

しかし、注型重合法は主として重合時の体積収縮の問題と重合時間が長いことから大量生産を必要とする製品の製造には適さない。

そこで、本発明者らは所望の厚さを有する注型板を予め製造しておき、所望の用途の形状物を得るために加熱加圧する云々を熱プレス法を採用すべく研究を行った結果、通常の架橋型樹脂(例

部品などの生産に極めて有用である。

本発明において、架橋型の含硫ウレタン樹脂が熱プレス法で成型可能な理由は必ずしも明らかではないが、含硫ウレタン樹脂のウレタン結合間の水素結合が加熱により解離することにより高分子の架橋構造部分は運動しにくい一方、鎖状構造部分の運動が自由となり、所望形状に成ったのち冷却され、再びウレタン結合間の水素結合が形成されて固定する現象が起きているものと推定される。

この結果、熱変形温度以下の温度においては加熱しても成型物の変形が起きず、極めて高い形状安定性を発揮するものと考えられる。

本発明に用いる1分子中に m 個(m は2以上の整数)のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジクロロヘキシルメタンジイソシアネート、ジイソシアネートシクロヘキサン、ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、ジイソシアネートメチルシクロヘキサン、ビスクロヘプタントリ

例えばジエチレングリコールジアリルカーボネート樹脂やメチルメタクリレートとジエチレングリコールジメタクリレート共重合樹脂など)には採用できない熱プレス法を含硫ウレタン樹脂の成型方法に採用しうることを見出し本発明に至った。

すなわち、本発明は1分子中に m 個(m は2以上の整数)のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物と1分子中に n 個(n は2以上の整数)のチオール基を有するポリチオール化合物とを、 $m+n$ の値が5以上になるように選択し、これらポリイソシアネート化合物とポリチオール化合物とを第1の鑄型の中で注型重合させて得られる含硫ウレタン樹脂を第2の鑄型の中に挟み、含硫ウレタン樹脂が熱変形温度以上になるように加熱して加圧することとを特徴とする含硫ウレタン樹脂の成型方法に関する。

本発明の成型方法は所望の型を成した含硫ウレタン樹脂製の成型体を提供しうるものであり、高い生産性を要求されるサングラス、フレネルレンズなどの光学部品や車両の窓などの長尺物の採光

イソシアネートおよびリジンイソシアネート- β -イソシアネートエチルエステルなどの脂肪族または脂環族ポリイソシアネート、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートおよびトリフェニルメタントリイソシアネートなどの芳香族に直接イソシアネート基が結合したポリイソシアネート、キシレンジイソシアネート、メシチレントリイソシアネートおよびビス(α , α -ジメチルイソシアネートメチル)ベンゼンなどの芳香族にイソシアネートメチル基またはイソシアネートメチン基の状態が結合したポリイソシアネートなどが挙げられる。

さらにこれらのイソシアネートとトリメチロールプロパンなどのアダクト化合物あるいはイソシアネートを予め三量化触媒を用いてイソシアネート化したものを用いてもよい。

またこれらの化合物の中で、含硫ウレタン樹脂として耐候性、特に経時的に黄色に着色する傾向の小さい脂肪族または脂環族ポリイソシアネート

および芳香族にイソシアネートメチレンまたはイソシアネートメチン基の状態で結合したポリイソシアネートが好ましい。

また、1分子中に n ケ(n は2以上の整数)のチオール基を有するポリチオール化合物としては、ビス(2-メルカプトエチル)エーテル、1,2-エタンジチオール、1,4-ブタンジチオール、ビス(2-メルカプトエチル)スルフィド、エチレングリコールビス(2-メルカプトアセテート)、エチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)、2,2-ジメチルプロパンジオールビス(2-メルカプトアセテート)、2,2-ジメチルプロパンジオールビス(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパントリス(2-メルカプトアセテート)、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールエタントリス(2-メルカプトアセテート)、トリメチロールエタントリス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(2-メルカプトアセテート)

1.5 の範囲となるように使用する。

また、本発明において、ポリイソシアネートとポリチオールのウレタン化重合反応を促進するためにジブチルチンジラウレートやジメチルチンクロライドなどの重合触媒を0.01~3.0重量%を加えてもよい。

本発明の成型方法では、注型重合後に成型物が鑄型より容易に離型するように、鑄型表面を予めワックス、シリコンまたはフッ素系の外部離型剤で処理しておくか、あるいはポリイソシアネートとポリチオールの混合物に予め、シリコン系またはフッ素系のノニオン界面活性剤、アルキル第4級アンモニウム塩などのカチオン界面活性剤または酸性磷酸エステルなどのアニオン界面活性剤を内部添加型の離型剤として加えておくことが望ましく、その添加量は混合物全体の10~5000ppmが望ましい。

さらに、含硫ウレタン樹脂の耐候性を改良するため、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色防止剤、ケイ光染料、赤外線吸収剤などの添加剤を必要に

、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス(2-メルカプトアセテート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)、1,2-ジメルカプトベンゼン、4-メチル-1,2-ジメルカプトベンゼン、3,6-ジクロロ-1,2-ジメルカプトベンゼン、4,5,6-テトラクロロ-1,2-ジメルカプトベンゼン、キシリレンジチオール、1,3,5-トリス(3-メルカプトプロピル)イソシアヌレートなどが挙げられる。

本発明では、1分子中に m ケ(m は2ケ以上の整数)のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物と、1分子中に n ケ(n は2以上の整数)のチオール基を有するポリチオール化合物とを、 $m+n$ の値が5以上になるように選択して組合せる。

ポリイソシアネート化合物とポリチオール化合物は、その使用割合が NCO/SH の官能基のモル比率として、0.5~3.0の範囲、好ましくは0.5~

応じて適宜加えてもよい。

本発明の成型方法により含硫ウレタン樹脂製のサングラス、フレネルレンズなどの特殊な型の成型物や車両の窓などに用いる長尺物の成型物を得るには以下のように行う例が挙げられる。

すなわち、ポリイソシアネートとポリチオールの混合物に必要な応じて重合触媒、内部添加型離型剤、紫外線吸収剤などの添加剤を加えて均一液にしたのち、この液をエチレン-酢ビコポリマーやポリ塩化ビニル製のスパーサーを用いて第1の鑄型すなわち2枚のガラス板または金属板で挟み、クランプで両側から締め付けた鑄型の中に注入したのち、加熱重合炉の中に入れ加熱重合を行ったのち、冷却して、所望の含硫ウレタン樹脂の板状の成型物を得ることができる。

この注型重合の所要時間は使用するポリイソシアネートとポリチオールの種類と加熱時間により異なるが、通常30~150℃、1~48時間である。

上記方法で得た板状の成型物を所望の成型物に成型するには所望の形状となりうるように第2の

鑄型を用いる。すなわち、板状の成型物を熱変形温度付近に加熱しておき、第2の鑄型の中に入れて挟み加熱および加圧して所望の型状にしたのち熱変形温度以下になるまで冷却したのち、鑄型を放ち所望の成型物を得ることができる。

または小型で曲率の小さな成型物の場合は、板状の成型物を予め予熱せずに第2の鑄型の中に挟み加圧し、全体を熱変形温度以上に加熱したのち冷却する方法によっても所望の成型物を得ることができる。

厚さのある長尺物を成型するには、第1の鑄型での注型重合の最終的な加熱温度を低めに抑えて、重合を完全に終了させずに不完全な状態で終らせて板状の成型物を得ておき、第2の鑄型の中で成型しながら重合を完結させる方法を探ることもできる。

(効果)

本発明により、第1の鑄型でポリイソシアネートとポリチオールを注型重合して得られる含硫ウレタン樹脂を第2の鑄型で所望の形状の成型物を

ソジラウレート 0.5部 (0.0008モル) およびジオクチルアシッドフォスフェート 0.5部 (0.0024モル) の混合液を注入し、重合用熱風炉の中で45℃から120℃まで24時間かけて昇温加熱重合を行ったのち、冷却し鑄型から離型して無色透明の含硫ウレタン樹脂製の板を得た。

この板を直径65mmの円板にくり抜いた。この円板を第2の鑄型として直径75mmのガラス製のレンズ母型2枚に挟み、強力なクリップを用いて絞めつけたまま150℃の加熱炉に1時間放置したのち冷却してレンズ母型の曲率に極めて精度よく一致したレンズを得た。このレンズを100℃で2時間加熱したが曲率の変化は全く起こらなかった。

一方、レンズの成型時に同時に以下に述べる試験法に通する大きさに切断した樹脂板を150℃の加熱炉に1時間放置したのち冷却して得た樹脂板は無色透明で、屈折率(n_d)1.57、比重1.31であり、その吸水率(ISO R628 すなわち試験片を23℃の蒸留水に24時間浸漬したのち、直ちに重量測定してその増量を見る方法による)は0.11重量%

得ることにより、第2の鑄型の中で直接ポリイソシアネートとポリチオールを注型重合する方法における重合時の体積収縮の問題、注型重合時間すなわち生産速度の問題を解決することができるばかりでなく、第1の鑄型で注型重合して得られる板状の成型物を種々の所望の成型物に汎用しうることが可能である。

従って、本発明は透明性を有しかつ耐熱性、低湿性をも有する成型物を得る方法として工業的に極めて有用な方法である。

(実施例)

以下、本発明を実施例により具体的に示す。

なお、実施例中の部は重量部を示す。

実施例1

2枚の5mm厚のガラス板の周辺に厚さ2mmのポリ塩化ビニル製のスペーサを入れ、クランプでしっかりと絞めつけたのち、この第1の鑄型の中に、イソホロンジイソシアネート 223部(0.1モル)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート) 244部(0.5モル)、ジブチルチ

であった。また、この板の変形温度(ASTM D648法による)は128℃であった。

実施例2～8

実施例1と同様にして表-1に示す組成で含硫ウレタン樹脂製の板を作成し、これを用いて度なしのレンズを作成した。また同時に板を度なしのレンズの作成と同様な加熱条件にして、吸水率および変形温度を測定した。この性能を表-1に示す。

比較例1

実施例1と同様にして表-1の組成で架橋構造のない含硫ウレタン樹脂を作成し、得られた板の性能を表-1に示す。

比較例2

2mm厚のポリメチルメタクリレート板を用いて実施例1と同様に第2の鑄型で150℃に加熱したが溶融が起こり、母型レンズの形状に忠実なレンズは得られなかった。

比較例3

2mm厚のポリカーボネート板を用いて実施例1と同様に第2の鑄型で150℃に加熱したが溶融が

表 1

	ポリイソシアネート (モル)	ポリチオール (モル)	外 観	屈折率	比 重	吸水率 (%)	変形温度 (℃)	100℃加熱による レンズの曲率変化
実施例1	イソホロンジイソシアネート (1.0)	ペンタエリスリトールテトラキス (3-メルカプトプロピオネート) (0.5)	無色透明	1.57	1.31	0.11	128	なし
" 2	4,4'-ジシクロヘキシルメタンジ イソシアネート (1.0)	トリメチロールプロパントリス(2- メルカプトアセテート) (0.67)	"	1.56	1.28	0.09	119	"
" 3	1,4-ビス(イソシアネートメチル) シクロヘキサジ トリレンジイソシアネート (0.8) (0.2)	ジペンタエリスリトールヘキサキス (3-メルカプトプロピオネート) (0.33)	"	1.58	1.31	0.14	112	"
" 4	2,4-ジイソシアネート-1-メチル シクロヘキサジ ヘキサメチレンジイソシアネート (0.8) (0.2)	1,3-キシリレンジオール (0.50) 1,3,5-トリス(3-メルカプトプロピ ル)イソシアヌレート (0.34)	"	1.59	1.30	0.10	108	"
" 5	イソホロンジイソシアネート (1.0)	2,4,5,6-テトラクロロ-1,3-ビス (メルカプトメチル)ベンゼン (0.50) ペンタエリスリトールテトラキス (2-メルカプトアセテート) (0.15)	"	1.61	1.39	0.07	127	"
" 6	リジンイソシアネート-β-イソシ アネートエチルエステル (1.0)	1,3,5-トリス(3-メルカプトプロ ピル)イソシアヌレート (0.67)	"	1.58	1.30	0.15	105	"
" 7	1,3-キシリレンジイソシアネート (0.5) 1,4-キシリレンジイソシアネート (0.5)	ペンタエリスリトールテトラキス (3-メルカプトプロピオネート) (0.5)	"	1.60	1.34	0.06	108	"
" 8	1,4-ビス(α, α'-ジメチルイソ シアネートメチル)ベンゼン (1.0)	ペンタエリスリトールテトラキス (3-メルカプトプロピオネート) (0.5)	"	1.57	1.33	0.08	112	"
" 9	イソホロンジイソシアネート (1.0)	1,3,5-トリス(3-メルカプトプロ ピル)イソシアヌレート (0.67)	"	1.55	1.36	0.10	130	"
" 10	イソホロンジイソシアネート (1.0)	ジペンタエリスリトールヘキサキス (3-メルカプトプロピオネート) (0.33)	"	1.54	1.27	0.12	128	"
比較例1	イソホロンジイソシアネート (1.0)	1,3-キシリレンジオール (1.0)	" (溶解)	1.59	1.28	0.35	78	テスト不能

起こり、母型レンズの形状に忠実なレンズは得られなかった。

比較例 4

2mm厚のジエチレングリコールジアリルカーボネート樹脂板を用いて実施例1と同様に第2の調型で150℃に加熱したが、得られたレンズは黄色に着色し、極めて脆いレンズであり、再び100℃に2時間加熱すると平面状に戻った。

出願人 三井東圧化学株式会社